

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11233140 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 08 . 99**

(51) Int. Cl
H01M 10/40
H01M 4/58

(21) Application number: **10031819**

(22) Date of filing: **13 . 02 . 98**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(72) Inventor: **TERAJIMA HIDEKI**
FUJITA SHIGERU
SEGAWA TAKESHI

(54) **NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

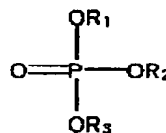
inhibits the elution of Mn in the positive electrode material into the nonaqueous electrolyte.

(57) Abstract

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit the degradation of a battery and to enhance preservation characteristic by providing a positive electrode containing a manganese oxide or complex oxides of lithium and manganese, a negative electrode composed chiefly of a material capable of being doped and undoped with lithium metal, a lithium alloy, or lithium, and a nonaqueous electrolyte obtained by the dissolving of an electrolyte in a nonaqueous solvent containing a phosphoric ester compound.

SOLUTION: The phosphoric ester represented by the formula is used and preferably contained in a nonaqueous solvent by not less than 3 vol.% to not more than 20 vol.%. In the formula, R₁, R₂, and R₃ are each an alkyl group or aryl group. For example, triethyl phosphate, triphenyl phosphate, ethyldimethyl phosphate, and the like are used, with trimethyl phosphate being particularly desirable. An electrolytic solution contains LiBF₄ as an electrolyte, and a manganese oxide or complex oxides of lithium and manganese for use in the positive electrode should preferably have a spinel type crystalline structure. A phosphoric ester compound



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233140

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 M 10/40
4/58

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40
4/58

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-31819
(22) 出願日 平成10年(1998) 2月13日

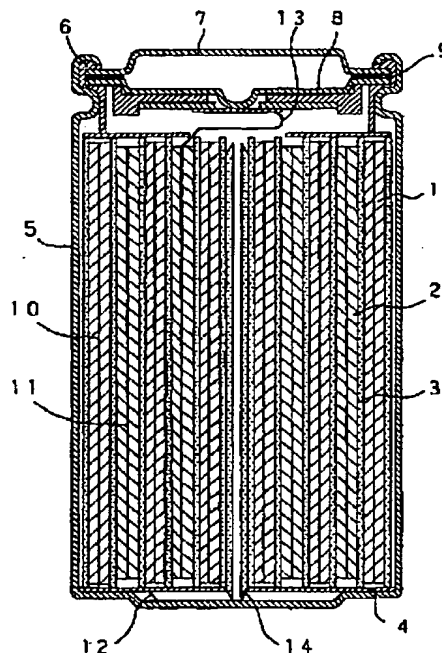
(71) 出願人 00002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72) 発明者 寺嶋 英樹
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72) 発明者 藤田 茂
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72) 発明者 瀬川 健
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

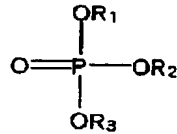
【課題】 安価で資源的に豊富な原材料を正極活物質として用いて、劣化が極力抑えられて保存特性の向上が図られた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 マンガン酸化物又はリチウムとマンガンとの複合酸化物を含有する正極2と、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を含有する負極1と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備え、この非水電解液がリン酸エステル化合物を含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 マンガン酸化物又はリチウムとマンガンの複合酸化物を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドープ、脱ドープすることが可能な材料を含有する負極と、*



(式中R1,R2及びR3は、同一又は異なってもよくアルキル基またはアリアル基を表す。)

【請求項2】 上記リン酸エステル化合物は、上記非水溶媒中に3体積%以上、20体積%以下含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 上記非水電解液は、上記電解質として LiBF_4 を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記正極に用いられるマンガン酸化物又はリチウムとマンガンの複合酸化物が、スピネル型結晶構造を有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関し、詳しくは、非水電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、携帯用コンピュータ等のポータブル電子機器が数多く登場し、その小型軽量化が図られている。そして、これらの電子機器のポータブル電源となる電池、特に二次電池についての研究が盛んに行われている。

【0003】非水電解液を用いた二次電池、中でも、リチウムイオン電池は、従来の水溶液系電解液二次電池である鉛電池やニッケルカドミウム電池と比較して、より大きなエネルギー密度が得られるため、期待度が益々大きくなっており、市場も著しく成長している。

【0004】このようリチウム或いはリチウムイオン二次電池に使用される非水電解液としては、例えば、炭酸プロピレン(PC)や炭酸ジエチル等の炭酸エステル系非水溶媒中に電解質として LiPF_6 を溶解したものが、比較的導電率が高く且つ電位的にも安定であるという点から広く用いられている。

【0005】また、このようリチウム或いはリチウムイオン二次電池に使用される正極活物質としては、例えば、高い放電電位を持つ $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (MはNiまたはCoの何れかであり、xの値は充放電によって変化するが合成時には $x=1$ 、 $y=1$ である。)等が知られている。

【0006】具体的には、高い放電電位と高いエネルギー

*非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備え、

上記非水電解液は、化1で表されるリン酸エステル化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【化1】

一密度を持つ正極活物質として $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ からなる複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池が実用化されている。

【0007】しかしながら、この複合酸化物の原材料であるコバルトは、資源的に希少であり、また商業的に利用可能な鉱床が数少ない国に偏在しているため、高価で、価格変動が大きく、且つ将来的には供給不安の伴うものである。

20 【0008】そのため、このような非水電解液二次電池のより広範囲な普及を図るために、より安価で、資源的にも豊富に存在し、しかも性能的に優れた正極活物質が望まれている。

【0009】このような正極活物質としては、例えば、ニッケルやマンガンを考えられる。ニッケルは、コバルトに比べれば安価な材料であるが、更に安価で供給不安の少ない原材料を用いて正極活物質を製造することがより望ましいのは言うまでもない。一方、マンガンは、コバルトやニッケルよりも更に安価であり、資源的にも非常に豊富である。特に、マンガンは、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池やリチウム1次電池の材料として、二酸化マンガンを大量に流通しており、材料供給の面からも非常に不安の少ない材料である。

【0010】そこで、近年、マンガン为原料とする正極活物質の研究が盛んに行われており、具体的には、正極活物質として各種マンガン原料からなるマンガン酸化物や、各種マンガン原料及びリチウム原料より合成される様々な種類のリチウムとマンガンの複合酸化物(以下、リチウムマンガン複合酸化物と称する。)等が報告されている。

【0011】このリチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、スピネル型構造を有する $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ ($x=1$ 、 $y=2$)が挙げられる。この $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ ($x=1$ 、 $y=2$)で示されるリチウムマンガン複合酸化物は、電気化学的に酸化することによりリチウムに対して3V以上の電位を示し、148mAh/gの理論充放電容量を有する材料である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのマンガン酸化物やリチウムマンガン複合酸化物を正極

活物質として用いた非水電解液二次電池は、室温以上の環境下で使用した場合に劣化が著しく大きいという欠点がある。これは、高温時にマンガ酸化物やリチウムマンガ複合酸化物が不安定化し非水電解液中にMnが溶出するためである。

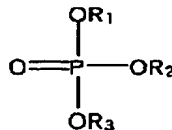
【0013】特に、近年、電気自動車用又はロードレベリング用として、大型非水電解液二次電池の開発が各方面で行われている。この大型非水電解液二次電池では、電池が大型化するほどに使用時の内部発熱を無視することができなくなり、周囲の環境温度が室温付近であっても電池内部が比較的高温となる可能性がある。また、小型携帯機器用等として使用される比較的小型の電池であっても、真夏の自動車の車室内等の高温環境で使用されることもあり、電池内部が比較的高温となる場合がある。このように、室温以上の環境下で電池が使用される場合がかなり頻繁にあると考えられ、そのため、室温以上の環境下における電池の劣化を極力抑えることが強く要望されている。

【0014】そこで、本発明は、従来の実情に鑑みて提案されたものであり、安価で資源的に豊富な原材料を正極活物質として用いて、劣化が極力抑えられて保存特性の向上が図られた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、正極材料としてマンガ酸化物又はリチウムとマンガとの複合酸化物を用いた非水電解液二次電池において、非水電解液の成分にリン酸エステル化合物を含有させることによって、電池の劣化が小さくなるを見だし、本発明を完成するに至った。

【0016】すなわち、本発明に係る非水電解液二次電池は、マンガ酸化物又はリチウムとマンガとの複合酸化物を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドープ、脱ドープすることが可能な材料を主体とする負極と、非水溶媒に電解質を溶解させてなる非水電解液とを備え、しかも、この非水電解液が、化*



(式中R1,R2及びR3は、同一又は異なっていてもよくアルキル基またはアリール基を表す。)

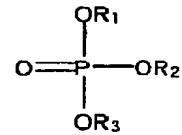
【0024】このリン酸エステル化合物の具体的な例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸エチルジメチル、リン酸メチルエチルブチル等が挙げられる。中でも、リン酸トリメチルが好ましい。

【0025】このように、本発明を適用した非水電解液

*2で表されるリン酸エステル化合物を含有することを特徴とするものである。

【0017】

【化2】



(式中R1,R2及びR3は、同一又は異なっていてもよくアルキル基またはアリール基を表す。)

【0018】本発明に係る非水電解液二次電池は、非水電解液中にリン酸エステル化合物を含有し、このリン酸エステル化合物が酸化に安定なため、非水電解液中に正極材料中のMnが溶出してしまうのを抑制すると考えられる。その結果、本発明に係る非水電解液二次電池は、劣化が極力抑えられて、保存特性、特に連続充電特性に優れたものとなる。

【0019】また、本発明に用いる上記リン酸エステル化合物は、非水溶媒中に3体積%以上、20体積%以下含有されることが好ましい。ここで、含有量の下限は電池の劣化を抑える効果を奏する点から3体積%が良く、含有量の上限は容量等の他の電池特性を劣化させない点から20体積%が良い。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0021】本発明に係る非水電解液二次電池は、マンガ酸化物又はリチウムマンガ複合酸化物を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドープ、脱ドープすることが可能な材料を含有する負極と、非水溶媒中に電解質を溶解してなる非水電解液とを備えるものである。

【0022】特に、本発明を適用した非水電解液二次電池は、この非水電解液が、化3で表されるリン酸エステル化合物を含有するものである。

【0023】

【化3】

二次電池は、非水電解液に上記のリン酸エステル化合物を含有し、このリン酸エステル化合物が酸化に安定なため、非水電解液中に正極材料中のMnが溶出してしまうのを大幅に抑制すると考えられる。その結果、本発明に係る非水電解液二次電池は、劣化が極力抑えられて、保存特性、特に連続充電特性に優れたものとなる。

【0026】ここで、連続充電特性とは、電池の自己放

電による容量損失を補うため、電池に微少な電流を流し、常に電池を充電状態に保持しようとする特性である。

【0027】また、このリン酸エステル化合物は、非水溶媒中に3体積%以上、20体積%以下含有されることが好ましい。ここで、含有量の下限は電池の劣化を抑える効果を奏する点から3体積%が良く、含有量の上限は容量等の他の電池特性を劣化させない点から20体積%が良い。

【0028】ところで、本発明に用いられる非水電解液は、上記のリン酸エステル化合物を含有する非水溶媒中に電解質を溶解してなるものである。

【0029】この非水溶媒としては、従来の非水電解液に用いられている非水溶媒を使用することができ、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の環状炭酸エステル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル等のカルボン酸エステル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類等を使用することができる。これらは単独で使用しても良く、複数種を混合して使用しても良い。特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを含めることが好ましい。

【0030】また、この非水溶媒に溶解される電解質としては、通常の電池電解液に用いられる電解質を使用することができ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等のリチウム塩が挙げられる。

【0031】中でも、特に、本発明に用いる電解質としては、 LiBF_4 が好ましい。このとき、この LiBF_4 の非水溶媒に対する濃度は、0.5モル/リットル～5モル/リットルであることが好ましい。非水溶媒に溶解する LiBF_4 の濃度が多すぎても、または少なすぎても、十分な電導率が得られない。

【0032】一方、本発明に用いられる負極は、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を主体とするものである。

【0033】このリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料としては、グラファイト(黒鉛)、難黒鉛化炭素(ハードカーボン)、易黒鉛化炭素(ソフトカーボン)、カーボンブラック、活性炭等の炭素材料からなるものを、夫々単独、或いは、混合して用いることができる。この炭素粒子の粒径は、数 μm ～数10 μm であるのが好ましく、粒径がこの範囲より小さ過ぎても大き過ぎても、これら炭素粒子をバインダー中に均一に分散させることが困難になり、この結果、膜の電気抵抗が高くなり過ぎる虞が有る。

【0034】ここで、難黒鉛化炭素(ハードカーボン)とは、3000℃程度で熱処理されても黒鉛化しない炭

素材料であり、易黒鉛化炭素(ソフトカーボン)とは、2800～3000℃程度で熱処理された時に黒鉛化する炭素材料である。

【0035】上記難黒鉛化炭素材料を生成するための出発原料としては、フルフリルアルコールあるいはフルフリールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂が好適である。それは、このフラン樹脂を炭素化した炭素材料が、(002)面の面間隔が0.37nm以上、真密度1.70g/cc以下で示差熱分析(DTA)で700℃以上に酸化発熱ピークを持たないからである。

【0036】また、この他の出発原料としては、特定のH/C原子比を有する石油ピッチに酸素を含む官能基を導入(いわゆる酸素架橋)した有機材料も前記フラン樹脂と同様、炭素化したときに優れた特性の炭素材料となることから使用することが可能である。

【0037】前記石油ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留(真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留)、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られる。

【0038】このとき石油ピッチのH/C原子比が重要で、難黒鉛化炭素とするためにはこのH/C原子比を0.6～0.8とする必要がある。

【0039】これら石油ピッチに酸素を含む官能基を導入する具体的な手段は限定されないが、例えば硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、あるいは酸化性ガス(空気、酸素)による乾式法、さらに硫酸、硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応などが用いられる。

【0040】例えば、上記手法により石油ピッチに酸素を含む官能基を導入した場合、炭素化の過程(約400℃)で溶融することなく固相状態で最終の炭素材料が得られ、それは難黒鉛化炭素の生成過程に類似する。

【0041】前述の手法により酸素を含む官能基を導入した石油ピッチを炭素化して電極材とするが、炭素化の際の条件は特に問わない。(002)面の面間隔が0.37nm以上、真密度1.70g/cc以下、示差熱分析(DTA)で700℃以上に酸化発熱ピークを持たないという特性を満足する炭素材料が得られるような炭素化条件に設定すればよい。例えば、石油ピッチを酸素架橋した前駆体の酸素含有量が10重量%以上となるように条件設定することで、生成される炭素材料の(002)面間隔を0.37nm以上とすることができる。したがって、前記前駆体の酸素含有量は10重量%以上にするのが好ましく、実用的には10～20重量%の範囲である。

【0042】なお、前記酸素架橋を行う有機材料としては、H/C原子比が0.6～0.8であれば良く、以下の出発原料をピッチ化等の前熱処理を行うことにより得られたものが使用可能である。

10

20

30

40

50

【0043】そのような出発原料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、共役系樹脂、セルロースおよびその誘導体等の有機高分子系化合物や、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、前記各化合物の混合物を主成分とする各種ピッチ、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、その誘導体である。

【0044】また、易黒鉛化炭素の出発原料となる有機材料としては、代表的なものとして石炭やピッチが挙げられる。

【0045】ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルト等より蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、その他木材乾留時に生成するピッチ等もある。

【0046】また、高分子化合物原料としてはポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3, 5-ジメチルフェノール樹脂等がある。

【0047】これらの出発原料は、炭素化の途中最高400℃程度で液状で存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となり、その後500℃程度以上の温度になると固体の炭素前駆体則ちセミコックスを形成する。このような過程を液相炭素化過程と呼び、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

【0048】前記の石炭、ピッチ、高分子化合物の原料は、炭素化する際、当然のことながら前述の液相炭素過程を経るものである。

【0049】その他、出発原料としてはナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、前記各化合物の混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、その誘導体も使用可能である。

【0050】以上の原料有機材料を用いて炭素材料を得る場合、例えば、窒素気流中、300~700℃で炭化した後、窒素気流中、昇温速度毎分1~20℃、到達温度900~1300℃、到達温度での保持時間0~5時

間程度の条件で焼成すれば良い。勿論、場合によっては炭化操作を省略しても良い。

【0051】なお、以上に説明した難黒鉛化炭素及び易黒鉛化炭素の出発原料又は前駆体にリン化合物を添加した後、上述の炭化及び焼成を行っても良い。

【0052】また、本発明の負極にグラファイト（黒鉛）を用いる場合、天然黒鉛や、例えば、上述した易黒鉛化炭素を前駆体として、これを2000℃以上の高温で熱処理した人造黒鉛を用いることができる。

10 【0053】なお、以上述べたグラファイト、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）及び活性炭の各性質を比較すると、次のようになる。

【0054】結晶性は、活性炭よりも、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイトの順で高くなる。また、結晶の密度は、活性炭よりも、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイトの順で大きくなる。さらに、結晶の空隙度は、グラファイトよりも、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、活性炭の順で大きくなる。また、焼成温度は、活性炭よりも、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイトの順で高くなる。また、導電性は、活性炭よりも、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイトの順で高くなる。

20 【0055】この他、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料としては、例えば、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物が挙げられる。

【0056】また、負極の材料として用いられるリチウム合金としては、例えば、リチウム-アルミニウム合金等が挙げられる。

30 【0057】一方、本発明に用いられる正極としては、マンガン酸化物又はリチウムマンガン複合酸化物のいずれかを正極活性物質として含有することが好ましい。ここで、このマンガン酸化物又はリチウムマンガン複合酸化物は、一般式 AB_2X_4 で表されるスピネル型結晶構造を有する。

40 【0058】マンガン酸化物としては、例えば、 $\lambda\text{-MnO}_2$ 、 MnO_2 と V_2O_5 との複合体、三成分複合酸化物である $\text{MnO}_2 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x \leq 0.3$) 等が挙げられる。この $\lambda\text{-MnO}_2$ はスピネル構造を有し、 LiMn_2O_4 スピネルに酸処理を施して Li を脱離することによって生成する。

50 【0059】リチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1.33$, $0 \leq z \leq 0.33$)、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M は Ge , Ti , Ni , Zn 及び Fe からなる群から選ばれる金属、 $0 < y < 1$) 等が挙げられる。中でも、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ は大きい放電容量の下で優れたサイクル特性が得られている。また、リチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) に Li^{+1} , Mg^{2+} , Zn^{2+} 等をドーブしたものも挙げられる。さらに、

四成分系スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 < y \leq 1.5$)も挙げられる。

【0060】これらのリチウムマンガン複合酸化物は、高い電池電圧を発生することができて、エネルギー密度に優れた正極活物質となる。また、このような正極活物質を使用して正極を形成するに際しては、公知の導電剤や結着剤等を添加する。

【0061】ところで、高い放電電位及びエネルギー密度を有する正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ が広く知られており、この $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ を用いたリチウムイオン二次電池が実用化されている。しかしながら、この複合酸化物の原材料であるコバルトは、上述したように、資源的に希少であり、価格変動が大きく、且つ供給不安の伴うものである。そのため、Coを用いた $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ は、非水電解液二次電池の更なる広範囲な普及を図るには、不適当な材料である。一方、本発明に正極活物質として用いられるマンガン酸化物やリチウムマンガン複合酸化物は、その原材料であるマンガンがコバルトやニッケル等に比べてはるかに安価であり、資源的にも豊富なため、実用上好適な物質であるといえる。

【0062】上述した正極活物質や負極活物質を用いて正極及び負極を作製するには、従来公知のバインダー樹脂、導電材、溶剤等を用いて常法に従って作製することができる。

【0063】バインダー樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等を好ましく使用することができる。導電材としては、グラファイト等を好ましく使用することができる。

【0064】バインダー樹脂溶解用溶剤としては、上述したようなフッ素系バインダー樹脂を溶解することができる種々の極性溶媒を使用することができ、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等を好ましく使用することができる。特に、フッ素系バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を使用した場合には、N-メチルピロリドン等を好ましく使用することができる。

【0065】なお、上述した活物質とバインダー樹脂との混合割合は、電極の形状等に応じて適宜決定することができる。

【0066】本発明に係る非水電解液二次電池は、上述した正極、負極、非水電解液を適宜組み合わせ構成される。なお、非水電解液二次電池の他の構成、例えばセパレータ、電池缶、或いは電池形状等についても、従来の非水電解液二次電池と同様に、円筒型、角型、コイン型、ボタン型の種々の形状とすることができ、何れの形状についても薄型タイプや大型タイプのものに適用することができる。

【0067】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について実験結果に基づいて説明する。ここでは、非水電解液に含有されるリン酸エステル化合物の含有量が電池の特性に及ぼす影響を評価するために、以下に示すようなリチウムイオン二次電池を作製した。

【0068】実施例1

まず、負極活物質を次のようにして合成した。

【0069】出発原料として石油ピッチを用意して、この石油ピッチを不活性ガス気流中1000℃中で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。そして、得られた難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は0.376nmであり、真比重は1.58g/cm³であった。

【0070】そして、この難黒鉛化炭素材料を粉碎し、平均粒径10μmの炭素材料粉末とした。

【0071】次に、以上のようにして得た難黒鉛試料粉末を負極活物質として図1に示される負極1を作製した。

20 【0072】この炭素材料粉末を90重量部と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 10重量部とを混合して負極合剤を調整し、溶剤となるN-メチル-2-ピロリドン中に分散させることで負極剤スラリー (ペースト状) を得た。

【0073】そして、負極周電体10として厚さ10μmの帯状銅箔を用意し、この負極集電体10の両面に上記負極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型することによって帯状負極1を作製した。

30 【0074】一方、正極活物質は次のようにして作製した。

【0075】炭酸リチウムと炭酸マンガンとを1/2の比率となるように混合し、この混合物を空气中温度800℃で焼成して、 LiMn_2O_4 を得た。

【0076】ここで、この LiMn_2O_4 をX線回折により分析した所、スピネル構造を有していることが判明した。

40 【0077】そして、この LiMn_2O_4 粉末を91重量部と、導電剤としてグラファイトを6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極合剤を調製し、溶剤となるN-メチルピロリドン中に分散させることで正極合剤スラリー (ペースト状) を得た。

【0078】そして、正極集電体11として厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔を用意し、この正極集電体11の両面に上記正極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥させた後、圧縮成型することで帯状正極2を作製した。

50 【0079】以上のようにして作製された帯状負極1及び帯状正極2を、図1に示すように厚さ25μmの微多孔隙性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを介し

て、負極1、セパレータ3、正極2、セパレータ3の順に積層してから多数回巻回し、外径18mmの渦巻型電極体を作製した。

【0080】次に、このようにして作製した渦巻型電極体を、上下両面に絶縁板4を載置した状態でニッケルめっきを施した鉄製電池缶5内に収納した。

【0081】そして、アルミニウム製正極リード13を正極集電体11から導出して電流遮断用薄板8に、ニッケル製負極リード12を負極集電体10から導出して電池缶5に溶接した。

【0082】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、炭酸エチレン（EC）を48.5体積%と炭酸ジメチル（DMC）を48.5体積%とリン酸トリメチルを3.0体積%とを混合してなる非水電解液中に、LiPF₆を1.5mol/lなる濃度で溶解させたものを用いた。

【0083】次いで、アスファルトで表面を塗布した絶縁封ロガスケット6を介して電池缶5をかしめることで、電流遮断機構を有する安全弁装置8、PTC素子9並びに電池蓋7を固定し、電池内の気密性を保持させ、最終的に、直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0084】実施例2～実施例16、比較例1及び比較例2

非水電解液の非水溶媒の組成と電解質を表1及び表2に示すようなものとした以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0085】なお、表1及び表2中の略称は、次のような溶媒を示すものとする。プロピレンカーボネートをP*

*Cとし、エチレンカーボネートをECとし、ジメチルカーボネートをDMCとし、メチルエチルカーボネートをMECとし、リン酸トリメチルをTMPとし、リン酸トリエチルをTEPとし、リン酸トリフェニルをTPhPとする。なお、表1には、非水電解液中の電解質としてLiPF₆を用いたものを取り挙げており、表2には、非水電解液中の電解質としてLiBF₄を用いたものを取り挙げている。

【0086】

10 【表1】

	非水溶媒の組成	非水電解液中の電解質
実施例-1	EC:DMC:TMP =48.5:48.5:3.0	LiPF ₆
実施例-2	EC:DMC:TMP =45:45:10	LiPF ₆
実施例-3	EC:DMC:TMP =40:40:20	LiPF ₆
実施例-4	EC:DMC:TEP =45:45:10	LiPF ₆
実施例-5	EC:DMC:TPhP =45:45:10	LiPF ₆
実施例-6	EC:DMC:TMP =49.5:49.5:1	LiPF ₆
実施例-7	EC:DMC:TMP =35:35:30	LiPF ₆
比較例-1	ED:DMC =50:50	LiPF ₆

【0087】

【表2】

	非水溶媒の組成	非水電解液中の電解質
実施例-8	EC:DMC:TMP =48.5:48.5:3	LiBF ₄
実施例-9	EC:DMC:TMP =45:45:10	LiBF ₄
実施例-10	EC:DMC:TMP =40:40:20	LiBF ₄
実施例-11	EC:DMC:TEP =45:45:10	LiBF ₄
実施例-12	EC:DMC:TPhP =45:45:10	LiBF ₄
実施例-13	PC:DMC:TMP =45:45:10	LiBF ₄
実施例-14	EC:MEC:TMP =45:45:10	LiBF ₄
実施例-15	EC:DMC:TMP =49.5:49.5:1	LiBF ₄
実施例-16	EC:DMC:TMP =35:35:30	LiBF ₄
比較例-2	EC:DMC =50:50	LiBF ₄

【0088】以上のようにして作製した実施例1～実施例16、比較例1及び比較例2の円筒型非水電解液二次

電池に対して、連続充電特性及び容量を次のように評価した。

【0089】<連続充電特性の評価>まず、各電池に対して、60℃、4.2Vの連続充電を行った。各電池は、長時間連続充電を続けると、正極活物質中のMnが非水電解液中に溶け出して負極表面に析出し、微細な内部ショートが生じて充電電流が上昇する。

【0090】そこで、この充電電流が10mAまで上昇するのに要した時間を測定した。

【0091】<容量の評価>各電池に対して、まず、23℃、定電流1A、最大電圧4.2V、3時間の定電流定電圧条件下で充電を行った。次に、充電後の各電池に対して、定電流1000mA、終止電圧2.5Vとして放電を行い、最終的な容量を求めた。

【0092】これらの結果を表3及び表4に示す。なお、表3には、非水電解液中の電解質としてLiPF₆を用いたものを取り挙げており、表4には、非水電解液中の電解質としてLiBF₄を用いたものを取り挙げて

いる。

【0093】

【表3】

	10mA到達時間(h)	容量(mAh)
実施例-1	521	1198
実施例-2	673	1163
実施例-3	852	1121
実施例-4	671	1156
実施例-5	670	1145
実施例-6	437	1201
実施例-7	1024	1080
比較例-1	403	1203

【0094】

【表4】

	10mA到達時間(h)	容量(mAh)
実施例-8	592	1145
実施例-9	804	1112
実施例-10	1051	1073
実施例-11	800	1106
実施例-12	802	1094
実施例-13	798	1109
実施例-14	801	1110
実施例-15	529	1148
実施例-16	1300	1027
比較例-2	501	1152

【0095】表3の結果から明らかなように、非水電解液中にリン酸エステル化合物を含有させた実施例1～実施例7は、非水電解液中にリン酸エステル化合物を含有しない比較例1よりも、充電電流が10mAに到達する時間がより長くなっており、連続充電特性が向上してい

ることがわかった。

【0096】また、同様に、表4の結果から明らかなように、非水電解液中にリン酸エステル化合物を含有させた実施例8～実施例16は、非水電解液中にリン酸エステル化合物を含有しない比較例2よりも、充電電流が10mAに到達する時間がより長くなっており、連続充電特性が向上していることがわかった。

【0097】このことから、非水電解液中にリン酸エステル化合物を含有することにより、リン酸エステル化合物の種類に依らず、保存特性が向上することが判明した。

【0098】また、表3の結果から明らかなように、非水電解液中にリン酸エステル化合物を3体積%以上、20体積%以下含有する実施例1～実施例5は、リン酸エステル化合物を含有していない比較例1よりも、連続充電特性が向上しているとともに、容量の減少変化も小さく実用上問題ないレベルであった。

【0099】一方、表3の結果から明らかなように、非水電解液中にリン酸エステル化合物が20体積%以上多く含有される実施例7は、リン酸エステル化合物を含有していない比較例1よりも、連続充電特性が著しく向上しているが、容量が10%以上減少しており、実用上好ましくない。また、この非水電解液中にリン酸エステル化合物の含有量が3体積%以下の少量しか含有されていない実施例6は、実施例1～実施例5のような優れた連続充電特性が得られていない。

【0100】また、同様に、表4の結果から明らかなように、非水電解液中にリン酸エステル化合物を3体積%以上、20体積%以下含有する実施例8～実施例14は、リン酸エステル化合物を含有していない比較例2よりも、連続充電特性が向上しているとともに、容量の減少変化も小さく実用上問題ないレベルであった。

【0101】一方、表4の結果から明らかなように、非水電解液中にリン酸エステル化合物が20体積%以上多く含有される実施例16は、リン酸エステル化合物を含有していない比較例2よりも、連続充電特性が著しく向上しているが、容量が10%以上減少しており、実用上好ましくない。また、この非水電解液中にリン酸エステル化合物の含有量が3体積%以下の少量しか含有されていない実施例15は、実施例8～実施例16のような優れた連続充電特性が得られていない。

【0102】以上の結果から、非水電解液中に含有されるリン酸エステル化合物の量は、非水溶媒に対して3体積%以上、20体積%以下であることが実用上好ましいと判明した。

【0103】さらに、非水電解液中に含有される電解質としてLiBF₄が含有されている実施例8～実施例16は、電解質としてLiPF₆が含有されている実施例1～実施例7よりも、同量のリン酸エステル化合物を非水溶媒中に添加した場合に、より連続充電特性が向上さ

れていることがわかった。

【0104】この結果から、本発明に用いられる非水電解液中の電解質としては、LiBF₄が好ましいことがわかった。

【0105】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係る非水電解液二次電池は、非水電解液中にリン酸エステル化合物を含有し、このリン酸エステル化合物が酸化に安定なため、非水電解液中に正極材料中のMnが溶出してしまうのを大幅に抑制することができる。その結果、

本発明に係る非水電解液二次電池は、劣化が極力抑えられて、保存特性、特に連続充電特性の向上を実現することが可能となり、電池の性能を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した円筒型非水電解液二次電池の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極、2 正極、3 セパレータ、4 絶縁板、5 電池缶、6 絶縁封ロガasket、7 電池蓋

【図1】

